

# reglas electrónicas como criterio de predicción de compuestos ternarios con coordinación tetraédrica \*

Jorge L. Garín C.\*\*

*RESUMEN:* Los materiales con coordinación tetraédrica se pueden describir apropiadamente mediante dos ecuaciones que permiten establecer para cada compuesto, dos fórmulas restrictivas, una de ellas de carácter covalente y la otra, de carácter iónico.

El mecanismo de enlace covalente se trata por medio de la ecuación de las estructuras tetraédricas, la cual, bajo la suposición de que todos los átomos forman orbitales híbridos  $sp^3$ , da origen a una relación sencilla entre el número promedio de orbitales no enlazados por átomo y la concentración de electrones de valencia. El mecanismo de unión iónica se describe mediante la ecuación general de electrovalencia, la que correlaciona el número promedio de enlaces anión-anión o catión-catión, con la concentración parcial de electrones de valencia.

Los materiales de interés en este estudio son los compuestos ternarios de valencia normal, los cuales exhiben estructuras tetraédricas normales. En el caso de compuestos con dos clases de cationes, sólo hay cinco soluciones que corresponden a las composiciones  $136_2$ ,  $245_2$ ,  $1_246_3$ ,  $14_25_3$  y  $1_356_4$ , donde los numerales principales indican la contribución de electrones de valencia de los diferentes elementos, y los subíndices denotan parámetros convencionales de composición.

Se sintetizaron varios compuestos con composiciones  $1_246_3$  y  $1_356_4$ , y luego se analizaron las estructuras cristalinas, usando técnicas de difracción de rayos X con muestras poli y monocristalinas.

Se aplicaron las ecuaciones de las estructuras tetraédricas y de valencia normal para predecir las estructuras de todos los compuestos ternarios preparados. El acuerdo encontrado entre la ecuación de electrovalencia y las composiciones de todos los materiales investigados, substancia la expectación de coordinación tetraédrica de los átomos.

\* Manuscrito revisado y aprobado en forma definitiva en mayo de 1982.

\*\* Departamento de Metalurgia, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile (ex-Universidad Técnica del Estado).

*SUMMARY: Materials with tetrahedral coordination are properly described by two equations which permit to write for each compound two limiting formulae, one being a covalent formula and the other an ionic formula.*

*The covalent bonding mechanism is treated by the tetrahedral structure equation which, under the assumption that all atoms form  $sp^3$  hybridized orbitals, leads to a simple relation between the average number of nonbonding orbitals per atom and the valence electron concentration. The ionic bonding mechanism is treated by the general electrovalence equation, which correlates the average number of anion-anion or cation-cation bonds, with the partial valence electron concentration.*

*The materials of interest here are ternary normal valence compounds which have normal tetrahedral structures. For the case of compounds having two different kinds of cations, there can be found only five solutions which correspond to the compositions  $136_2$ ,  $245_2$ ,  $1_246_3$ ,  $14_25_3$  and  $1_356_4$ , where large numerals indicate the valence electron contribution of the different elements, and small subscripts stand for conventional composition parameters.*

*Several compounds having compositions  $1_246_3$  and  $1_356_4$  were synthesized and their crystal structures were analyzed by using of powder and single crystal X-ray diffraction techniques.*

*Use was made of the tetrahedral structure equation and the normal valence equation to predict the structures of all possible ternary compounds. The experimentally found agreement between the electrovalence equation and the compositions of all investigated materials, has substantiated the expectation of a tetrahedral coordination of the atoms.*

## 1. INTRODUCCION

El gran interés en el estudio y aplicación de materiales semiconductores, ha motivado una extensa y creciente investigación de compuestos con estructuras tetraédricas.

Es de conocimiento general que las estructuras cristalinas que presenta un determinado grupo de compuestos, guardan estrecha relación con las propiedades físicas y químicas observadas. En consecuencia, la determinación de la estructura cristalina es absolutamente necesaria, por cuanto entrega información fundamental sobre las interacciones atómicas en el estado sólido, proporcionando así una alternativa práctica, junto con la aplicación de reglas y relaciones semiempíricas, para la determinación de la naturaleza de las fuerzas interatómicas y la posibilidad de ocurrencia de los diferentes compuestos.

Existen muchos grupos de compuestos para los cuales se conoce una conexión entre el rango de estabilidad y el número de electrones participantes en el enlace interatómico. Algunos ejemplos los aportan el grupo de los disiliciuros de metales de transición,<sup>1</sup> el grupo de fases ternarias complejas con alta coordinación atómica,<sup>2</sup> el grupo de las estructuras basadas en el tipo  $\text{Cu}_3\text{Au}$ <sup>3</sup> y el grupo de las estructuras tetraédricas normales y con defectos.<sup>4</sup>

Desde el punto de vista de las estructuras tetraédricas, la coordinación atómica se obtiene cuando se cumplen ciertas reglas de carácter electrónico. En efecto, aunque los compuestos con ese tipo de estructuras conforman sólo un grupo pequeño, son algunos de los pocos materiales para los cuales se pueden calcular todas las posibles composiciones químicas, y postular las estructuras más probables. Las composiciones de los compuestos con estructuras tetraédricas resultan como soluciones de una ecuación matemática, basada en una regla de concentración de electrones de valencia.

Este artículo presenta un estudio cristalquímico de la relación concentración de electrones de valencia-estructura, aplicada al caso de compuestos ternarios adamantinos (derivados estructuralmente del diamante), basado en la determinación experimental de una serie de estructuras cristalinas, realizada por el autor. Una de las características más interesantes de las estructuras de compuestos ternarios, es la posibilidad de un ordenamiento adicional en comparación con las estructuras de compuestos binarios, derivados del diamante. Ello origina la formación de superestructuras, posibilitando así el acomodamiento de múltiplos enteros de la fórmula unitaria en la celda cristalina.

## 2. CONSIDERACIONES TEORICAS

Todas las estructuras tomadas en consideración en este estudio presentan enlace tetraédrico. Dado que la distribución espacial de los átomos en la celda unitaria está determinada por la naturaleza direccional del enlace, los enlaces tetraédricos originan estructuras tetraédricas. En ellas, cada átomo tiene cuatro vecinos inmediatos que conforman un tetraedro, en el cual el átomo considerado ocupa el centro. Se ha encontrado que los elementos que participan en el enlace tetraédrico son principalmente aquellos que pertenecen al segundo y tercer período de la tabla periódica, y a los subgrupos B. Dichos elementos se presentan en la Tabla 1, junto con sus radios tetraédricos y electronegatividades.

La coordinación tetraédrica se alcanza cuando elementos con cuatro electrones de valencia los comparten con cuatro átomos vecinos. El mismo tipo de enlace con cuatro vecinos inmediatos se puede obtener, sin embargo, formando un compuesto para el cual el número promedio de electrones de valencia por átomo sea igual a cuatro, si cada átomo está ligado a otros cuatro. Entonces, para un compuesto de composición general  $\text{A}_m\text{B}_n \dots$ , se debe cumplir:

$$\frac{me_A + ne_B + \dots}{m + n + \dots} = 4$$

donde:

$e_i$  = número de electrones de valencia del elemento i.

$m, n, \dots$  = enteros.

**TABLA 1**  
Elementos que participan en enlace tetraédrico.

	Número de electrones de valencia						
	1	2	3	4	5	6	7
2	Li	Be	B	C	N	O	F
	1.0	1.06Å 1.5	0.88Å 2.0	0.77Å 2.5	0.70Å 3.0	0.66Å 3.5	0.64Å 3.95
3		Mg	Al	Si	P	S	Cl
		1.40Å 1.2	1.26Å 1.5	1.17Å 1.8	1.10Å 2.1	1.04Å 2.5	0.99Å 3.0
4	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
	1.35Å 1.8	1.31Å 1.5	1.26Å 1.5	1.22Å 1.8	1.18Å 2.0	1.14Å 2.4	1.11Å 2.8
5	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
	1.52Å 1.8	1.48Å 1.5	1.44Å 1.5	1.40Å 1.8	1.36Å 1.8	1.32Å 2.1	1.28Å 2.55
6		Hg	Tl		Bi	Po	
		1.48Å 1.8	1.45Å 1.8		1.8	1.41Å 2.0	

La configuración electrónica de los átomos que se combinan para formar un cristal tetraédrico, debe adoptar un estado cuadrivalente hibridado tipo  $sp^3$ . Las funciones de onda de los orbitales  $sp^3$  se determinan de combinaciones lineales de las funciones componentes s y p:<sup>5</sup>

$$\psi_{t_{111}} = 1/2 (\psi_s + \psi_{p_x} + \psi_{p_y} + \psi_{p_z})$$

$$\psi_{t_{1\bar{1}\bar{1}}} = 1/2 (\psi_s + \psi_{p_x} - \psi_{p_y} - \psi_{p_z})$$

$$\psi_{t_{1\bar{1}1}} = 1/2 (\psi_s - \psi_{p_x} + \psi_{p_y} - \psi_{p_z})$$

$$\psi_{t_{11\bar{1}}} = 1/2 (\psi_s - \psi_{p_x} - \psi_{p_y} + \psi_{p_z})$$

Cada uno de los híbridos  $sp^3$  forma un ángulo de  $109,4^\circ$  con los demás, de modo que las direcciones así definidas representan las líneas que unen el centro de un tetraedro regular con sus vértices.

En estructuras tetraédricas con defectos, cada átomo tiene también cuatro orbitales tetraédricos, pero no todos intervienen en el enlace. Para un compuesto tetraédrico de

composición  $A_m B_n \dots O_p$ , se puede expresar la regla de concentración de electrones de valencia como:

$$\frac{ne_Q + me_R + \dots}{n + m + \dots + p} = 4$$

donde el símbolo O representa cuatro orbitales no enlazados, y m, n, ... son parámetros composicionales. Para precisar las características estructurales, Parthé<sup>4</sup> introdujo el parámetro Y, definido como el número de átomos para los cuales existe un cuadruplete no enlazado.

Entonces:

$$Y = \frac{n + m + \dots}{p}$$

El valor de Y para un compuesto en particular, se puede relacionar con la concentración de electrones de valencia, CEV, a través de la ecuación general de las estructuras tetraédricas:

$$CEV = 4(1 + 1/Y)$$

Las diferentes soluciones de esa ecuación se resumen a continuación:

CEV	Y	Tipo de estructura
< 4	< 0	No tetraédricas.
4	$\infty$	Tetraédricas normales.
$4 < CEV < 4,8$	$\infty > Y \geq 5$	Tetraédricas con defectos; algunas de ellas adamantinas.
> 4,8	< 5	Otras con defectos, pero no adamantinas.

Dado que el valor de  $4/Y$  corresponde al número promedio de orbitales no enlazados por átomo,  $N_{one}$ , la ecuación general se puede escribir como:

$$N_{one} = CEV - 4$$

El mecanismo de enlace iónico en las estructuras tetraédricas, se describe mediante una ecuación general que relaciona el número promedio de enlaces anión-anión o catión-catión, con la concentración parcial de electrones de valencia.

Los compuestos que contienen elementos de los subgrupos B, con al menos un componente de los grupos del silicio, fósforo, azufre o cloro, exhiben una distribución electrónica que satisface la regla del octeto. Tales compuestos se definen como “compuestos de valencia”. El parámetro CEV para un compuesto de composición  $C_m A_n$  es:

$$CEV = \frac{me_C + ne_A}{m + n}$$

donde  $e_C$  y  $e_A$  son los electrones de valencia del catión C y del anión A respectivamente. La expresión para CEV se puede separar en dos componentes según:

$$CEV = \frac{m}{2(m+n)} \cdot \frac{me_C + ne_A}{m} + \frac{n}{2(m+n)} \cdot \frac{me_C + ne_A}{n}$$

Luego, es posible definir las razones:

$$(CEV)_A = \frac{me_C + ne_A}{n}$$

$$(CEV)_C = \frac{me_C + ne_A}{m}$$

como parámetros de concentración parcial de electrones de valencia, con respecto al anión y al catión, respectivamente.

Dependiendo del valor de  $(CEV)_A$ , es posible distinguir tres grupos de compuestos de valencia:

$(CEV)_A < 8$  Compuestos de valencia polianiónicos.

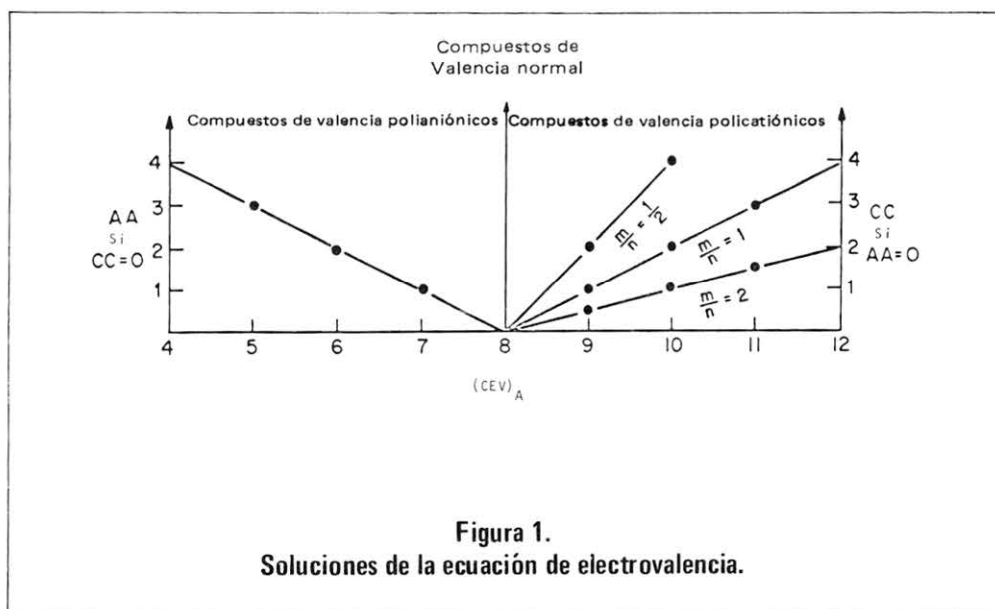
$(CEV)_A = 8$  Compuestos de valencia normales.

$(CEV)_A > 8$  Compuestos de valencia policationicos.

La ecuación general que rige para un compuesto de composición  $C_m A_n$  es, entonces:<sup>4</sup>

$$\frac{m}{n} \cdot CC - AA = (CEV)_A - 8$$

donde CC es el número promedio de enlaces catión-catión por catión, y AA es el número promedio de enlaces anión-anión por anión. La figura 1 describe algunas soluciones sencillas de esa ecuación.



**Figura 1.**  
**Soluciones de la ecuación de electrovalencia.**

Los compuestos ternarios considerados en el marco de este trabajo, exhiben estructuras adamantinas normales, geométricamente relacionadas con las estructuras de la blenda (variedad cúbica del ZnS) y de la wurtzita (variedad hexagonal del ZnS).

Las estructuras adamantinas normales están compuestas por estructuras aniónicas y catiónicas parciales, con sitios cristalográficos totalmente ocupados. El acomodamiento compacto puede ser cúbico, hexagonal o una variación de ellos. Cuando el enlace iónico no es el mecanismo predominante, el término anión se aplica al elemento más electronegativo en la estructura. En este tipo de estructura sólo se encuentran enlaces catión-anión, esto es, cada anión está tetraédricamente rodeado por cationes y viceversa. Las estructuras adamantinas normales discutidas en este estudio, difieren sólo en el modo en que los átomos se distribuyen en los sitios cristalográficos de la blenda o de la wurtzita. El cálculo de las posibles composiciones químicas se basa en la condición de que esos compuestos ocurren sólo si se cumplen simultáneamente las ecuaciones establecidas anteriormente.

Para un compuesto de composición general  $C_m A_n$ , la ecuación  $(CEV)_A = 8$  se puede expresar como:

$$me_C = n(8 - e_A)$$

la que combinada con la ecuación general de las estructuras tetraédricas,  $CEV = 4$ , o:

$$me_C + ne_A = 4 \cdot (m + n)$$

deriva en:

$$n = m$$

De acuerdo con lo anterior, las únicas soluciones posibles resultan ser compuestos equiatómicos con composición:

$$17, 26, 35 \text{ y } 44$$

donde los numerales indican la contribución de electrones de valencia de los diferentes elementos. Dichos binarios se conocen con el nombre de compuestos de Grimm-Sommerfeld.

Para combinaciones ternarias, es necesario distinguir dos casos: fases con dos cationes y fases con dos aniones. Dado que los compuestos en estudio exhiben dos clases de cationes, se puede suponer la composición general  $(C_m D_n)A_o$ ; los cationes C y D, en consecuencia, ocupan los lugares cristalográficos del Zn en la estructura del ZnS, mientras que el anión A se ubica en los lugares del S. Combinando la ecuación de las estructuras tetraédricas normales,

$$me_C + ne_D + oe_A = 4 \cdot (m + n + o)$$

con la ecuación que rige para los compuestos de valencia normales,

$$me_C + ne_D = o \cdot (8 - e_A)$$

resulta:

$$o = m + n$$

La inserción de un nuevo parámetro,  $R = m/n$ , resulta en:

$$R = \frac{e_D + e_A - 8}{8 - e_C - e_A}$$

**TABLA 2**  
Posibles valores de R para compuestos ternarios  
con dos clases de cationes

$$R = \frac{e_D + e_A - 8}{8 - e_C - e_A} \text{ para } C_m D_n A_o \text{ con } R = \frac{m}{n}$$

	$e_C = 1$	$e_C = 2$	$e_C = 3$	$e_C = 4$	$e_C = 5$
	$e_A = 3 \ e_A = 4 \ e_A = 5 \ e_A = 6 \ e_A = 7$	$e_A = 4 \ e_A = 5 \ e_A = 6 \ e_A = 7$	$e_A = 5 \ e_A = 6 \ e_A = 7$	$e_A = 6 \ e_A = 7$	$e_A = 7$
$e_D = 2$	$\frac{3}{4} \quad -\frac{2}{3} \quad -\frac{1}{2} \quad 0 \quad \infty$				
$e_D = 3$	$-\frac{1}{3} \quad 0 \quad \boxed{1} \quad \infty$	$-\frac{1}{2} \quad 0 \quad \infty \quad -2$			
$e_D = 4$	$\boxed{\frac{1}{2}} \quad \boxed{2} \quad \infty$	$\boxed{1} \quad \infty \quad -3$	$\infty \quad -2 \quad -3$		
$e_D = 5$	$\boxed{3} \quad \infty$	$\infty \quad -4$	$-3 \quad -2$	$-\frac{3}{2} \quad -\frac{4}{3}$	
$e_D = 6$	$\infty$	$-5$	$-\frac{5}{2}$	$-\frac{5}{3}$	$-\frac{5}{4}$

Las posibles soluciones para R se deducen con ayuda de la Tabla 2. Así, es posible obtener sólo cinco combinaciones ternarias:

$$136_2, 245_2, 14_2 5_3, 1_2 46_3 \text{ y } 1_3 56_4$$

donde los subíndices son parámetros composicionales. De acuerdo con las condiciones previamente establecidas, los compuestos con esas composiciones deberían cristalizar con estructuras derivadas de la blenda o de la wurtzita. La figura 2 resume gráficamente los tipos de estructuras adamantinas encontradas con anterioridad al estudio experimental presentado en este artículo. Los arreglos atómicos de algunas de ellas han sido discutidos bajo la suposición de que el entorno de los aniones satisface la regla electrostática de valencia de Pauling.<sup>6</sup> Para tal caso, en la Tabla 3 se describen los entornos del elemento aniónico, para todas las posibles combinaciones de compuestos ternarios con dos clases de cationes.

Las reglas electrónicas que permiten calcular las composiciones generales de compuestos con estructuras adamantinas, son condiciones necesarias, pero no suficientes. La formación de estructuras tetraédricas involucra parámetros adicionales, que caracterizan la direccionalidad del enlace. Al respecto, se ha encontrado que si se grafican los valores de  $\bar{n}$  (número cuántico principal promedio) en términos de  $\Delta X$  (diferencia de electronegatividades) para compuestos con determinadas composiciones, las estructuras tetraédricas ocurren sólo en ciertas regiones bien definidas del diagrama resultante.<sup>7,8</sup> Los parámetros de interés se definen como  $\bar{n} = \sum c_i n_i / \sum c_i$ , donde  $n_i$  es el número cuántico principal de los electrones de valencia del átomo i, y  $c_i$  es el número de átomos del tipo i por fórmula unitaria y  $\Delta X = |\bar{X}_A - \bar{X}_C|$ , donde  $\bar{X}_A$  y  $\bar{X}_C$  son los promedios de las electronegatividades de los aniones y cationes, respectivamente. En una primera aproximación, las estructuras adamantinas ocurren cuando:<sup>9</sup>

$$\bar{n} + 2 \Delta X \leq 6$$



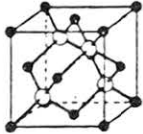
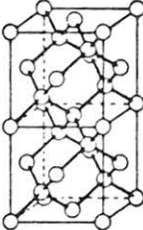
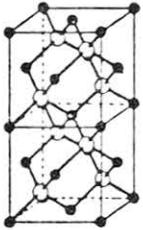
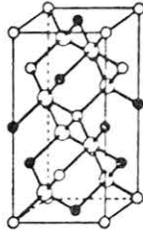
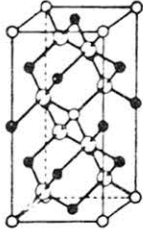
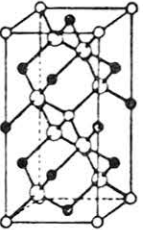

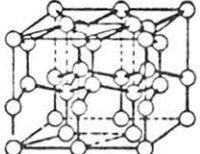
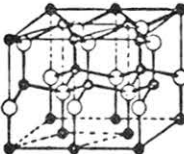
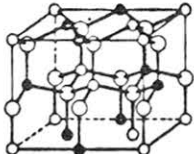
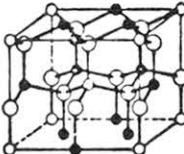
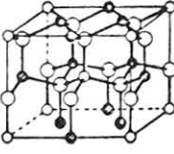
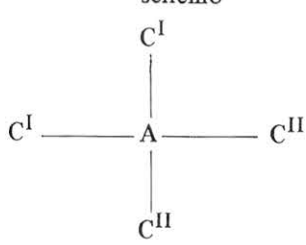
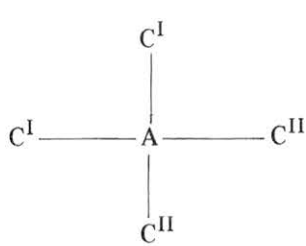
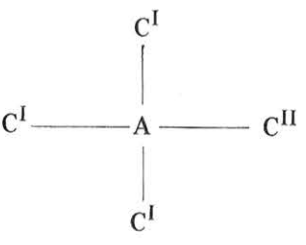
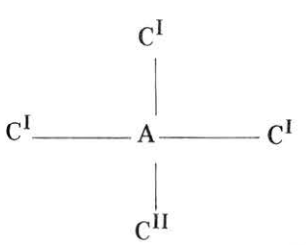
	A	AB	ABC <sub>2</sub>	A <sub>3</sub> BC <sub>4</sub>	A <sub>2</sub> BCD <sub>4</sub>
 Estructuras tipo blenda	 Diamante C <sub>D</sub> A4	 Blenda ZnS B3	 Calpopirita CuFeS <sub>2</sub> E1 <sub>1</sub>	 Famatinita Cu <sub>3</sub> SbS <sub>4</sub>	 Estanita Cu <sub>2</sub> FeSnS <sub>4</sub> H2 <sub>6</sub>
	○ C o Si	● Zn ○ S	● Cu ○ Be ○ Fe ○ Si ○ S ○ N	● Cu ○ Sb ○ As ○ S	○ Fe ● Sn ● Cu ○ S
 Estructuras tipo wurtzita	 Silicio wurtzita Si	 wurtzita ZnS B4	 BeSiN <sub>2</sub>	 Enargita Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub> H2 <sub>5</sub>	 Cu <sub>2</sub> CdGeS <sub>4</sub>

Figura 2.  
Tipos de estructuras adamantinas normales.

**TABLA 3**  
**Entornos aniónicos en compuestos adamantinos**  
**con dos clases de aniones**

COMPOSICION	ENTORNO ANIONICO
$C^I C^{II} A_2:$ $136_2$ y $245_2$	<p>sencillo</p> 
$C_2^I C^{II} A_3:$ $1_2 46_3$ y $14_2 5_3$	<p>Mixto</p> <p>1 vez</p>  <p>y</p> <p>2 veces</p> 
$C_3^I C^{II} A_4:$ $1_3 56_4$	<p>sencillo</p> 

Finalmente, la formación de estructuras adamantinas se puede prevenir por un valor grande de  $\Delta X$ , lo que origina la ocurrencia de iones y, por lo tanto, de estructuras iónicas, o por un valor grande de  $\bar{n}$ , característico de propiedades y estructuras metálicas. Ambos efectos se deben tomar en consideración para la predicción de características estructurales de nuevos compuestos adamantinos.

### 3. CONSIDERACIONES EXPERIMENTALES SOBRE LA SINTESIS DE COMPUESTOS TERNARIOS CON ESTRUCTURAS TETRAEDRICAS.

El trabajo experimental sobre el cual se basa el presente estudio, consistió en la fabricación y posterior determinación de las estructuras cristalinas de una serie de compuestos ternarios, de composiciones  $1_2 46_3$  y  $1_3 56_4$ . Las diferentes fases sintetizadas se resumen a continuación:

$1_2 46_3$	Cu	S	Se	Te	Ge
		$\text{Cu}_2\text{GeS}_3$	$\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$	$\text{Cu}_2\text{GeTe}_3$	
		$\text{Cu}_2\text{SiS}_3$			
$1_3 56_4$	Cu	P	As	Sb	S
		$\text{Cu}_3\text{PS}_4$	$\text{Cu}_3\text{AsS}_4$	$\text{Cu}_3\text{SbS}_4$	
		$\text{Cu}_3\text{PSe}_4$	$\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$	$\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$	Se

Todos los compuestos en estudio fueron preparados por reacción directa de los elementos componentes en tubos de cuarzo al vacío y, en algunos casos, parcialmente evacuados. Se utilizaron elementos con una pureza mínima de 99,990/o, los cuales se encapsularon en las proporciones estequiométricas indicadas por cada fórmula en particular.

La figura 3 muestra los triángulos composicionales relacionados con la obtención de compuestos de valencia ternarios con dos cationes, en los sistemas 1-4-6 y 1-5-6. Un estudio de los diagramas revela que la formación de fases ternarias está gobernada por la interacción química en los sistemas binarios 1-6, 4-6 y 5-6, es decir, en sistemas básicos catión-anión.

La naturaleza de las interacciones en los sistemas 1-4 y 1-5 no es de carácter decisivo, aunque en ciertos casos podría cobrar cierta importancia. Si no existe interacción química en los sistemas básicos, no se forman estructuras tetraédricas. Es posible establecer la misma afirmación si se considera el concepto cristaloquímico de los compuestos de valencia ternarios, esto es, un conjunto de aniones y cationes fuertemente unidos en la estructura por medio de interacciones iónicas y covalentes. La ausencia de fuerzas iónicas entre átomos ubicados en estructuras catiónicas y aniónicas parciales, dificulta la producción de fases ternarias, pero favorece la formación de soluciones sólidas.

A pesar de la complejidad de los procesos de síntesis de compuestos ternarios, observaciones experimentales permiten asegurar algunas ventajas en comparación con los binarios, particularmente en lo que se refiere a los bajos puntos de fusión. Una baja temperatura de fusión facilita la preparación y permite, además, reducir la posibilidad de contaminación durante el proceso.

El tratamiento térmico aplicado a las mezclas para lograr reacción completa, se seleccionó de acuerdo a cada compuesto por sintetizar. Las muestras de  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  y  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  se prepararon por calentamiento lento bajo una presión de  $5 \times 10^{-1}$  mm. Hg, durante un período de 35 días. La temperatura se elevó gradualmente a razón de  $100^\circ/\text{día}$  hasta  $900^\circ\text{C}$ , manteniéndose en ese nivel por dos semanas y luego enfriándose lentamente hasta  $500^\circ\text{C}$ , donde se dejó constante durante una semana, para asegurar el ordenamiento de los átomos de Cu y Ge. La técnica de preparación de la fase de alta temperatura del  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  fue similar, excepto en el esquema de enfriamiento. Dado que el compuesto experimenta un cambio de fases a los  $840^\circ\text{C}$ , fue necesario templar la muestra introduciendo el tubo de cuarzo a aproximadamente  $880^\circ\text{C}$ , en agua fría, logrando así estabilizar la fase de alta temperatura, a temperatura ambiente.

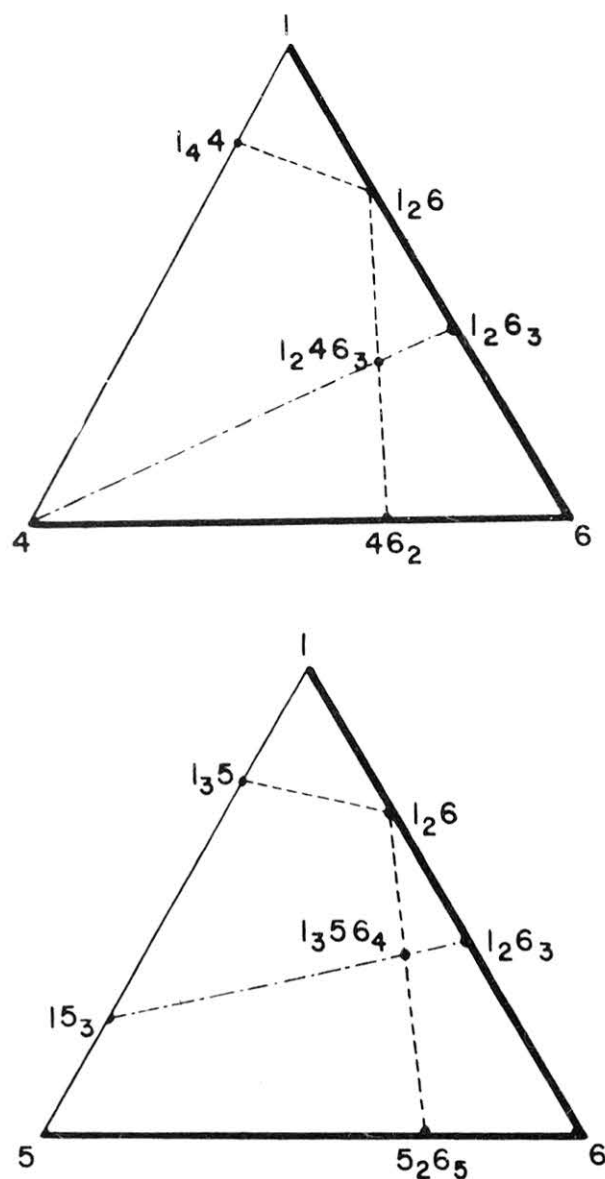


Figura 3.

Triángulos composicionales para sistemas 1-4-6 y 1-5-6 con dos clases de cationes. Las líneas gruesas representan los sistemas básicos, las líneas de segmento los compuestos de valencia y las líneas mixtas los compuestos con cuatro electrones de valencia por átomo.

Las muestras de  $\text{Cu}_3\text{PSe}_4$  y similares se prepararon mediante calentamiento de las mezclas estequiométricas a  $800^\circ\text{C}$  durante un período de 10 días, seguido de un enfriamiento lento hasta temperatura ambiente.

La síntesis del compuesto  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  requirió llenar los tubos de cuarzo con nitrógeno a una presión de  $2/3$  de atmósfera, con el fin de disminuir la razón de sublimación del azufre. El calentamiento se llevó a cabo hasta  $600^\circ\text{C}$  durante 3 días, procediéndose luego a un enfriamiento gradual.

Como resultado de todos los experimentos descritos se obtuvieron agregados policristalinos homogéneos, y monocristales de tamaño adecuado para su utilización en los experimentos de difracción de rayos X.

Las estructuras cristalinas de todos los compuestos sintetizados fueron determinadas mediante técnicas usuales de difracción de rayos X, aplicadas a muestras poli y monocristalinas.<sup>10,11,12,13</sup> En el primer caso se hizo uso de cámaras de Debye-Scherrer y difractometría, para la obtención de diagramas de polvo, mientras que en el segundo caso se utilizaron las técnicas de precesión, oscilación y Weissenberg, para determinar la simetría de los cristales.

Los refinamientos estructurales se llevaron a cabo mediante la medición de intensidades de difracción con ayuda de un difractómetro automático de cuatro círculos, Picker Nuclear FACS I, equipado con un computador PDP-8 en línea. Para efecto de todos los cálculos pertinentes, desde la reducción de datos, refinamiento de los parámetros reticulares, atómicos y térmicos hasta la determinación de las distancias interatómicas, se aplicaron los programas usuales de computación estandarizados internacionalmente.

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se determinaron en forma completa las estructuras cristalinas de cuatro compuestos adamantinos ternarios, dos de ellos del tipo  $1_246_3$ , y los otros dos característicos del grupo  $1_356_4$ . Todos ellos proporcionan interesantes ejemplos de superestructuras derivadas de la blenda y de la wurtzita. El estudio experimental se extendió a otros compuestos isoestructurales, con las mismas composiciones indicadas.

##### 4.1. Cristaloquímica de compuestos $1_246_3$ .

Las estructuras aniónicas parciales en los compuestos de composición general  $1_246_3$ , están ocupadas solamente por un elemento del grupo VI. Las estructuras catiónicas parciales, por otro lado, están ocupadas por dos elementos distribuidos en forma ordenada en los sitios cristalográficos correspondientes. El ordenamiento de los cationes en las estructuras adamantinas normales, produce superceldas geoméricamente relacionadas con la blenda o la wurtzita. Si se considera cada anión rodeado por cationes, la estructura se puede obtener variando la secuencia de apilamiento de capas atómicas hexagonales, estequiométricas en sí mismas. Se debe suponer que el apilamiento se arregla de tal forma que capas consecutivas se encuentran conectadas por enlaces entre átomos en sitios catiónicos y aniónicos. El arreglo de los átomos vecinos controla, entonces, las posibles secuencias de apilamiento de las capas, así como también su estructura.

##### 4.1.1. Estructura Cristalina del $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ .

Diagramas de difracción tomados con un monocristal de  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  revelaron que el compuesto cristaliza en el sistema ortorrómbico, con grupo espacial Imm2, dos fórmulas unitarias en la celda ( $Z = 2$ ) y los siguientes parámetros reticulares en (Å):  $a = 11,860(3)$ ,  $b = 3,960(1)$  y  $c = 5,485(2)$ .

Los valores entre paréntesis indican, como es usual, las desviaciones estándar aplicadas a la última cifra decimal.

Con el fin de proceder al refinamiento de la estructura, se midieron las intensidades de difracción de 144 reflexiones independientes, usando radiación monocromática de cobre. El proceso de refinamiento se efectuó mediante la técnica de los mínimos cuadrados no lineales. El factor residual, definido como:

$$R = \frac{\sum ||F_c| - |F_o||}{\sum |F_o|}$$

con  $F_c$  = factor de estructura calculado y  $F_o$  = factor de estructura observado, alcanzó al cabo del último ciclo de iteración un valor de 0,06. La Tabla 4 contiene los parámetros refinados de la estructura del  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ .

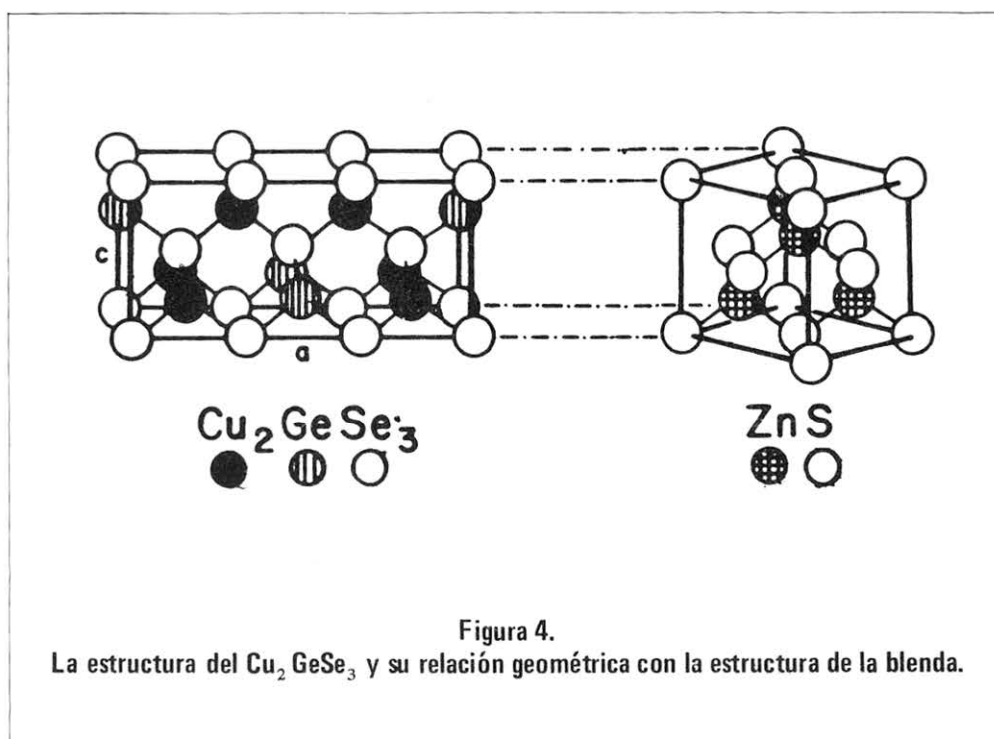
**TABLA 4**  
**Posiciones atómicas y factores isotrópicos de temperatura**  
**para la estructura cristalina del  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ .**  
**(Desviaciones estándar entre paréntesis).**

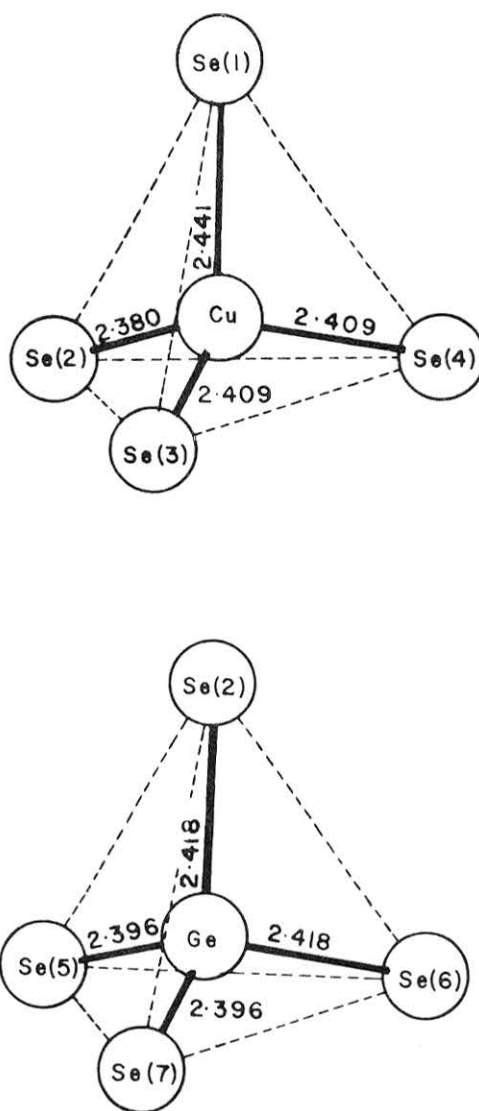
	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )
4 Cu en 4c	0,1703(8)	0	0,251(2)	1,94(1)
2 Ge en 2b	0	0,5	0,755(3)	0,86(1)
4 Se en 4c	0,3347(6)	0	0,001(2)	0,255(6)
2 Se en 2a	0	0	0	0,169(1)

La estructura ortorrómbica del  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  resultó ser un nuevo tipo de superestructura derivada de la blenda, con la siguiente matriz de transformación cúbica-ortorrómbica:

$$\begin{bmatrix} 3/2 & 3/2 & 0 \\ 1/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

La relación geométrica entre ambos tipos de celda se ilustra en la figura 4, mientras que la figura 5 muestra los tetraedros  $[\text{CuSe}_4]$  y  $[\text{GeSe}_4]$ . Los átomos de Cu y Ge están coordinados por 4 átomos de Se cada uno. El Se se ubica en los sitios cristalográficos del S en la estructura de la blenda, y los átomos de Cu y Ge lo hacen en forma ordenada en los sitios del Zn, lo que origina la formación de una supercelda. Las distancias interatómicas anión-catión varían entre 2,380 y 2,441 (Å), con un valor promedio de 2,409(Å). Los ángulos tetraédricos promedian un valor de 109,9°, con una máxima desviación del valor ideal, de 2,3°.





**Figura 5.**  
**Tetraedros  $[\text{CuSe}_4]$  y  $[\text{GeSe}_4]$  en la estructura del  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ .**

#### 4.1.2. Estructura cristalina del $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ .

La fase de alta temperatura del  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  cristaliza en el sistema ortorrómbico, con grupo espacial  $\text{Cmc}2_1$ ,  $Z = 4$  y los siguientes parámetros reticulares en (Å):

$$a = 10,981(3), \quad b = 6,416(2) \text{ y} \quad c = 6,046(2)$$

La distribución de átomos en la celda unitaria se propuso con ayuda de una síntesis tridimensional de Patterson, para ser luego confirmada por medio de un análisis de Fourier. El refinamiento de la estructura procedió mediante la medición de las intensidades de 202 reflexiones independientes. Luego de cuatro ciclos finales de iteración, ajustando un total

de 14 parámetros (nueve coordenadas atómicas, cuatro factores isotrópicos de temperatura y un factor de escala), el factor residual convergió a un valor de 0,068.

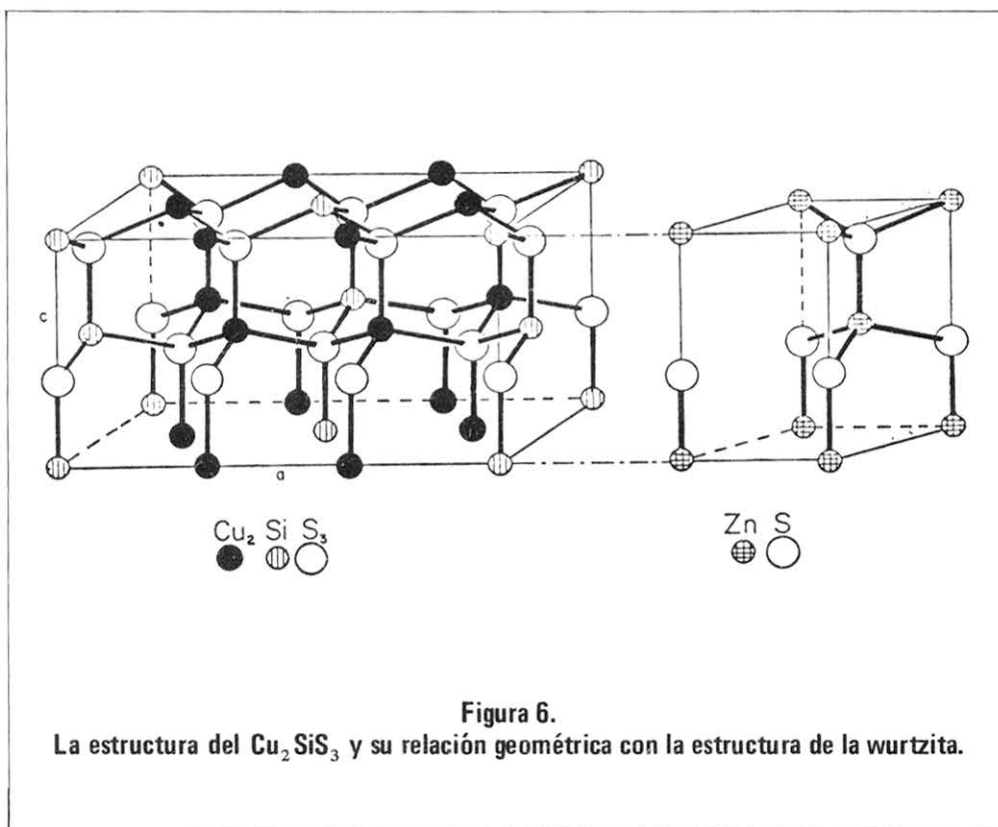
Los parámetros finales se detallan en la Tabla 5.

**TABLA 5**  
Posiciones atómicas y factores de temperatura en la estructura del  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ .

	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )
8 Cu en 8b	0,1620(6)	0,839(1)	0,0090(7)	3,77(1)
4 Si en 4a	0	0,332(3)	0	2,84(2)
4 S en 4a	0	0,345(2)	0,379(1)	2,04(1)
8 S en 8b	0,1580(8)	0,814(1)	0,3910(9)	2,07(1)

La estructura cristalina del  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  es una superestructura ordenada, derivada de la wurtzita. La relación geométrica entre ambas celdas se detalla en la figura 6, de la cual es posible deducir la matriz de la transformación hexagonal-ortorrómbica:

$$\begin{bmatrix} 3 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$



La supercelda se origina debido al arreglo ordenado de los átomos de Cu y Si en los sitios cristalográficos del Zn en la estructura de la wurtzita. Los átomos de S ubicados en las posiciones equivalentes 4b, están coordinados por 2 Cu y 2 Si, mientras que aquellos localizados en las posiciones 8b se coordinan con 3Cu y 1 Si. La estructura se puede describir



mediante un arreglo de tetraedros  $[\text{CuS}_4]$  y  $[\text{SiS}_4]$  en capas paralelas al plano (001). Hay dos de esas capas por celda unitaria, relacionadas a través de una operación de reflexión-deslizamiento tipo c. La secuencia de apilamiento es ABAB..., de tal modo que las capas A y B están conectadas mediante vértices, esto es, cada tetraedro de una capa comparte un vértice con tres tetraedros de la capa inmediatamente superior. Las distancias Cu-S y Si-S alcanzan valores promedios de 2,31 y 2,22 (Å) respectivamente. La máxima desviación de los ángulos tetraédricos con respecto al valor ideal es de 6,7°.

#### 4.1.3. Otros compuestos ternarios del tipo $1_246_3$ .

Un estudio detallado de los diagramas de difracción obtenidos con muestras poli y monocristalinas, permitió concluir que el compuesto  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  es isoestructural con el  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ , con los siguientes parámetros reticulares determinados de diagramas de polvos:

$$a = 11,321 (\text{Å}), \quad b = 3,766 (\text{Å}) \text{ y} \quad c = 5,208 \text{Å}$$

Por otro lado, diagramas de difracción sobreexpuestos realizados con muestras de  $\text{Cu}_2\text{GeTe}_3$ , no mostraron líneas de superestructura, lo que evidencia la presencia de una celda tipo blenda perfectamente cúbica con  $a = 5,958(3) (\text{Å})$ .

Finalmente, la estructura tipo  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  no se encontró en otros compuestos del mismo grupo composicional.

#### 4.2. Cristaloquímica de compuestos $1_356_4$ .

Se conocen dos compuestos del tipo  $1_356_4$  de ocurrencia natural como minerales de cobre, denominados "enargita" ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) y "famatinita" ( $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ ). La enargita presenta una estructura relacionada con la wurtzita y el  $\text{BeSiN}_2$ , mientras que la famatinita exhibe una relación estructural con la blenda y la calcopirita.

Las posibles distribuciones ordenadas de cationes en redes tipo blenda o wurtzita, originan también en este tipo de compuestos la ocurrencia de superestructuras.

A continuación se describen las estructuras cristalinas que se determinaron para dos compuestos relacionados con la enargita y la famatinita.

##### 4.2.1. La estructura del $\text{Cu}_3\text{PSe}_4$ .

Diagramas de difracción preliminares obtenidos mediante las técnicas de precesión y de Weissenberg, indicaron extinciones sistemáticas del tipo  $h0\ell$  con  $h + \ell = 2n + 1$ , lo cual sugiere los posibles grupos espaciales  $\text{Pmnm}$  y  $\text{Pmn}2_1$ . Dado que las intensidades observadas en un diagrama de Debye-Scherrer resultaron comparables con aquellas calculadas suponiendo una estructura tipo enargita, con los átomos de P y Se ubicados en los lugares cristalográficos ideales del As y S respectivamente, se supuso entonces el grupo espacial  $\text{Pmn}2_1$ . En consecuencia, el  $\text{Cu}_3\text{PSe}_4$  cristaliza con una estructura ortorrómbica tipo enargita, con  $Z = 2$  y los siguientes parámetros reticulares en (Å):

$$a = 7,697(2), \quad b = 6,661(2) \text{ y} \quad c = 6,381(2)$$

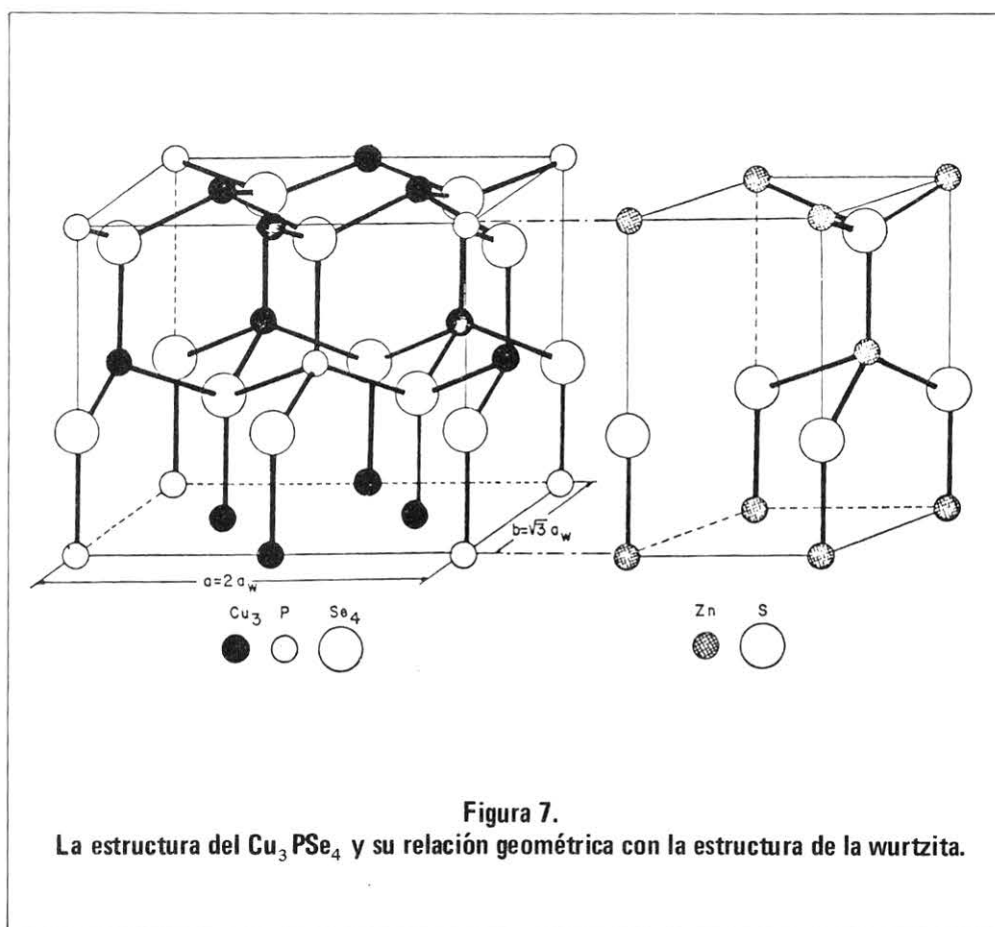
Para refinar la estructura se midieron las intensidades de 311 reflexiones independientes, hasta  $2\theta \leq 125^\circ$ , utilizando radiación monocromatizada de cobre. Al cabo de seis ciclos de iteración, el factor R convergió a un valor de 0,10. Los parámetros refinados se muestran en la Tabla 6.

El  $\text{Cu}_3\text{PSe}_4$  presenta una superestructura ordenada derivada de la wurtzita, figura 7, con la siguiente matriz de transformación hexagonal-ortorrómbica:

$$\begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

**TABLA 6**  
**Coordenadas atómicas y factores isotrópicos de temperatura**  
**para la estructura del  $\text{Cu}_3\text{PSe}_4$**

	x	y	z	B( $\text{\AA}^2$ )
2 Cu en 2a	0	0,1670(9)	0,5	1,38(7)
4 Cu en 4b	0,2490(4)	0,331(1)	0	1,32(6)
2 P en 2a	0	0,834(2)	0	2,58(4)
2 Se en 2a	0	0,832(1)	0,3740(7)	1,56(9)
2 Se en 2a	0	0,167(1)	0,8740(7)	1,46(8)
4 Se en 4b	0,2490(4)	0,332(1)	0,3760(6)	1,46(5)



Las posiciones atómicas son tales que los átomos de Cu y P se distribuyen en un arreglo ordenado correspondiente a los sitios catiónicos de la wurtzita, lo que resulta en una supercelda. Dicho ordenamiento de átomos, de acuerdo con la estequiometría del compuesto, causa sólo un tipo de tetraedro aniónico, es decir, cada átomo de Se está coordinado por tres átomos de Cu y uno de P. Los átomos de Cu y P, a su vez, se encuentran cada uno coordinados por cuatro Se. En consecuencia, es posible describir la estructura mediante el apilamiento de tetraedros  $[\text{CuSe}_4]$  y  $[\text{PSe}_4]$  en capas paralelas al plano (001). La secuencia de apilamiento es, entonces, ABAB ... a lo largo de la dirección [001], de tal modo que las capas A y B están relacionadas según simetría helicoidal de la clase  $2_1$ . Los tetraedros en A y B comparten vértices con átomos de Se, de manera que la coordinación de Cu y P a Se conecta las capas adyacentes según el eje c.

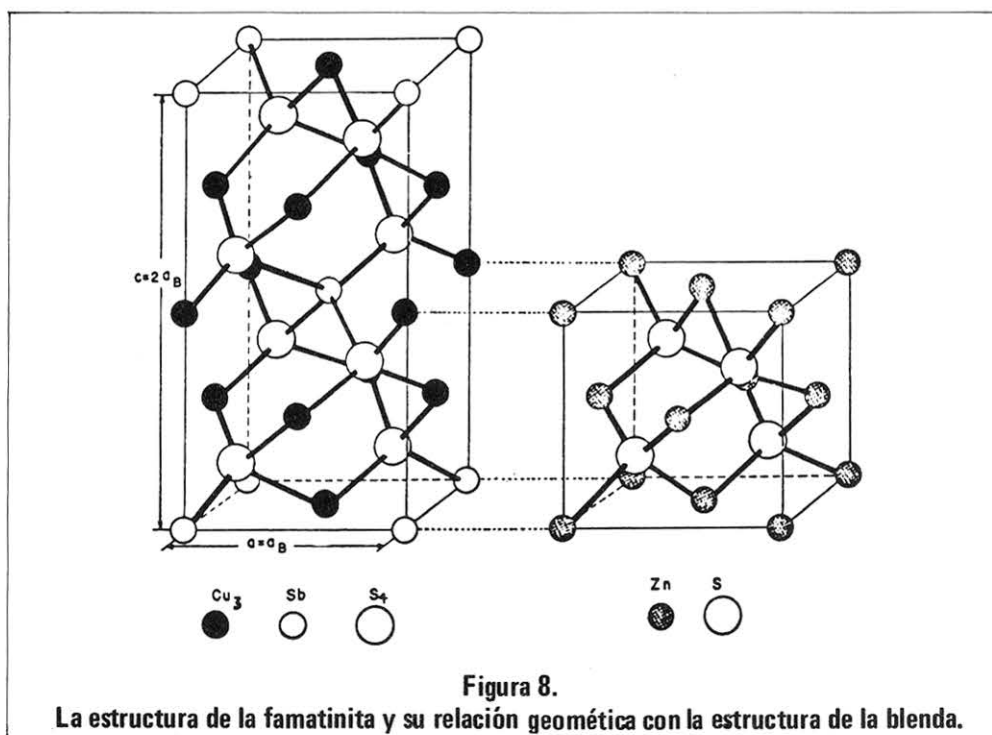
Dado que el refinamiento de los parámetros posicionales determinó valores muy cercanos a los ideales, las desviaciones de los ángulos tetraédricos con respecto a  $109,4^\circ$  resultaron ser muy reducidas; el mayor ángulo es de  $110,2^\circ$  y el menor de  $108,4^\circ$ . Las distancias Cu-Se y P-Se alcanzaron, en promedio, el mismo valor de  $2,37(\text{\AA})$ , el cual corresponde al promedio de la separación interatómica calculada para Cu y Se ( $2,49 \text{\AA}$ ) y para P y Se ( $2,24 \text{\AA}$ ), de acuerdo a la suma de los radios covalentes de Pauling.

#### 4.2.2. La estructura de la famatinita.

Por medio de diagramas de difracción tomados con muestras monocristalinas, se comprobó que el compuesto  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  cristaliza en el grupo espacial  $I4_2m$  con  $Z = 2$ , exhibiendo una estructura relacionada con la blenda, donde la celda unitaria tetragonal consiste en el apilamiento de dos celdas cúbicas según la dirección  $[001]$ , figura 8, siendo entonces los nuevos parámetros  $a = a_c$  y  $c = 2c_c$ , con los siguientes valores numéricos en ( $\text{\AA}$ ):

$$a = 5,385(1), \quad c = 10,754(2) \text{ y } c/a = 1,997$$

La medición de intensidades de difracción abarcó un total de 166 reflexiones independientes, con uso de radiación monocromatizada de cobre.



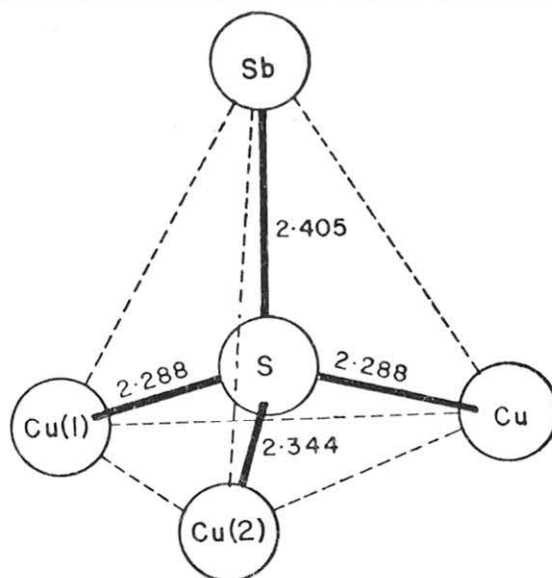
El refinamiento de la estructura se llevó a cabo considerando las posiciones atómicas propuestas por Gaines,<sup>14</sup> como parámetros iniciales. Iteraciones sucesivas ajustando las coordenadas atómicas y luego los factores isotrópicos de temperatura, dieron como resultado un valor de 0,09 para R. Los parámetros refinados se detallan en la Tabla 7.

**TABLA 7**  
**Coordenadas atómicas y factores isotrópicos de temperatura**  
**para la estructura del  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ .**

	x	y	z	B( $\text{\AA}^2$ )
2 Cu en 2b	0	0	0,25	3,62(2)
4 Cu en 4d	0	0,5	0,25	3,59(1)
2 Sb en 2a	0	0	0	0,590(8)
8 S en 8i	0,255(1)	0,255(1)	0,1320(7)	2,54(2)

La estructura de la famatinita es una superestructura ordenada derivada de la blenda, donde la celda tetragonal se forma debido al arreglo ordenado de átomos de Cu y Sb en los lugares catiónicos del ZnS. Los átomos de S se encuentran ubicados sobre planos de simetría y coordinados cada uno por tres átomos de Cu y uno de Sb. Se generan así ocho tetraedros regulares únicos en la celda unitaria, donde dos de tales tetraedros adyacentes se relacionan a través de un plano de simetría ubicado entre ellos. Los átomos de Cu y Sb están coordinados por 4 S cada uno. El arreglo de los tetraedros  $[\text{CuS}_4]$  y  $[\text{SbS}_4]$  se puede describir en términos de capas simples sobre planos paralelos al plano (112). La secuencia de apilamiento resulta ser, entonces, del tipo ABCABC ..., donde A, B y C representan capas relacionadas por simetría de la clase  $2_1$ . Dos capas adyacentes se conectan mediante vértices conteniendo átomos de S, dando origen así a las fuerzas entre capas, por coordinación del S a Cu y Sb.

La distancia interatómica S-Sb es de 2,405 ( $\text{\AA}$ ), mientras que la separación promedio entre S y Cu alcanza el valor de 2,316 ( $\text{\AA}$ ). Los ángulos tetraédricos promedian  $108,8^\circ$ , con un rango de desviación respecto de la cifra ideal, de  $\pm 2,6^\circ$ . La figura 9 muestra el tetraedro característico en la estructura de la famatinita.



**Figura 9.**  
**Tetraedro del S en la estructura de la famatinita.**

#### 4.2.3. Otros compuestos del tipo $1_356_4$ .

Un análisis cristalográfico realizado a otros compuestos del tipo  $1_356_4$ , entre ellos el  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$  y el  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ , permitió concluir que el primero es isoestructural con la enargita, mientras que el segundo lo es con la famatinita.

Los parámetros reticulares del  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$ , en (Å), son:

$$a = 7,296(1), \quad b = 6,319(1) \text{ y} \quad c = 6,072(1)$$

Estos valores son menores que los correspondientes a la estructura del  $\text{Cu}_3\text{PSe}_4$ , lo cual concuerda con la diferencia de tamaño entre los átomos de S y Se.

Los parámetros reticulares del  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ , refinados mediante un diagrama de Debye-Scherrer, revelaron los siguientes valores, en (Å):

$$a = 5,645(1), \quad c = 11,275(2) \text{ y} \quad c/a = 1,997$$

De los compuestos ternarios conteniendo As, fueron estudiados el  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  o enargita propiamente tal, y el  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$ , que es isoestructural con la famatinita. La confirmación de ambas estructuras procedió mediante difracción de polvos, técnica que permitió, además, determinar los parámetros reticulares cuyos valores en (Å) se señalan a continuación:

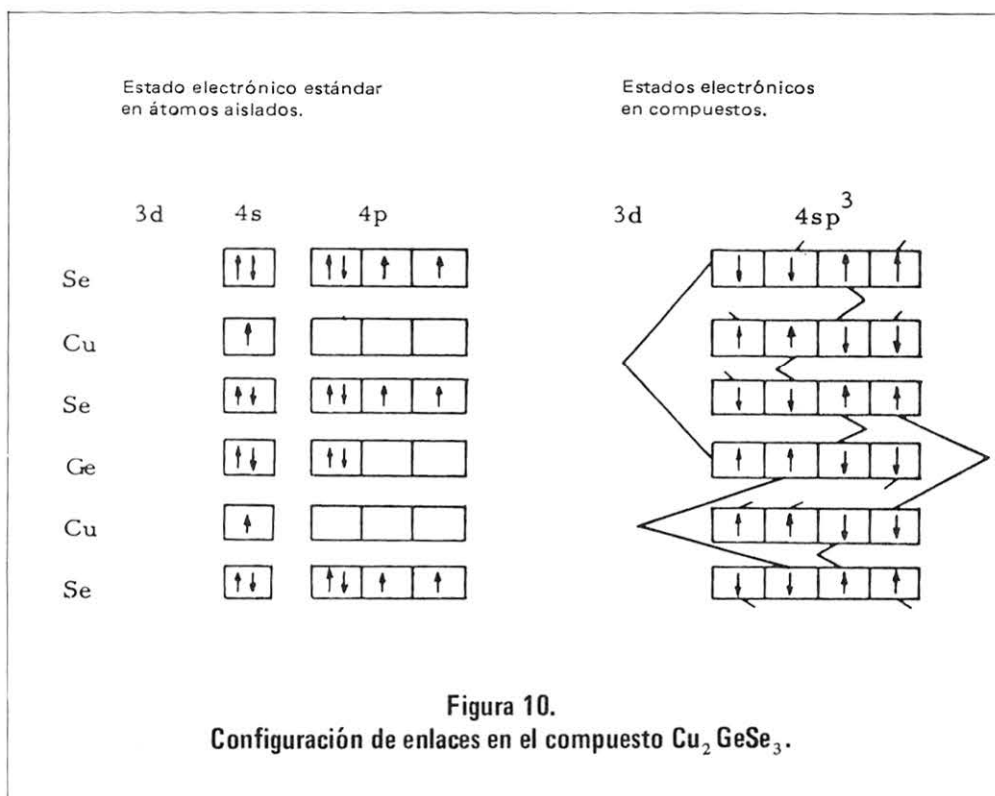
$$\begin{array}{lll} \text{Cu}_3\text{AsS}_4 : a = 7,44, & b = 6,47 \text{ y} & c = 6,19 \\ \text{Cu}_3\text{AsSe}_4 : a = 5,570, & c = 10,957 \text{ y} & c/a = 1,967 \end{array}$$

### 5. ANALISIS DE LOS RESULTADOS

El objetivo principal de la presente investigación se logró mediante el análisis de superestructuras tipo blenda y wurtzita, de compuestos ternarios ordenados de composiciones  $1_246_3$  y  $1_356_4$ , para los cuales originalmente sólo se disponía de información sobre las subceldas, o datos cristaloquímicos incompletos.

Los puntos de mayor interés en relación con los resultados experimentales son la presencia de enlace covalente direccional, su relación con reglas electrónicas y empíricas preestablecidas, y la ocurrencia de ordenamiento que origina la formación de superestructuras.

La cristaloquímica de estructuras tetraédricas se caracteriza por la formación de orbitales híbridos  $\text{sp}^3$ , como mecanismo predominante del enlace, lo que resulta en una simetría espacial tetraédrica. El efecto de un entorno no uniforme de los orbitales  $\text{sp}^3$  distorsiona la simetría tetraédrica, de tal modo que los ángulos entre enlaces se desvían del valor ideal de  $109,4^\circ$ . Todas las distancias interatómicas y ángulos tetraédricos determinados para los compuestos en estudio, concuerdan en forma estrecha con los correspondientes valores teóricos. Las desviaciones de los ángulos con respecto a la cifra ideal son, en la mayor parte de los casos, reducidas, lo que permite establecer que la formación de enlaces es consecuencia fundamental de la presencia de orbitales híbridos  $\text{sp}^3$ . La figura 10 esquematiza tal formación para compuestos de composición  $1_246_3$ , para lo cual se ha considerado el  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  como ejemplo representativo. La configuración electrónica de tipo  $\text{sp}^3$  en la estructura de ese compuesto presenta, entonces, enlaces de Se a tres átomos de Cu y uno de Ge y enlaces de Se a dos Cu y dos Ge. Un diagrama similar para compuestos de la clase  $1_356_4$  es análogo al mostrado en la figura 10, excepto en el hecho de que cada anión extiende tres enlaces a átomos del tipo 1 y un enlace a átomos del tipo 5. Esta clase de enlace, que es característica de los elementos y compuestos semiconductores de mayor utilización comercial, presenta una adecuada relación con las propiedades electrónicas de los ternarios descritos anteriormente, las cuales han sido investigadas por varios autores.<sup>15,16,17</sup>



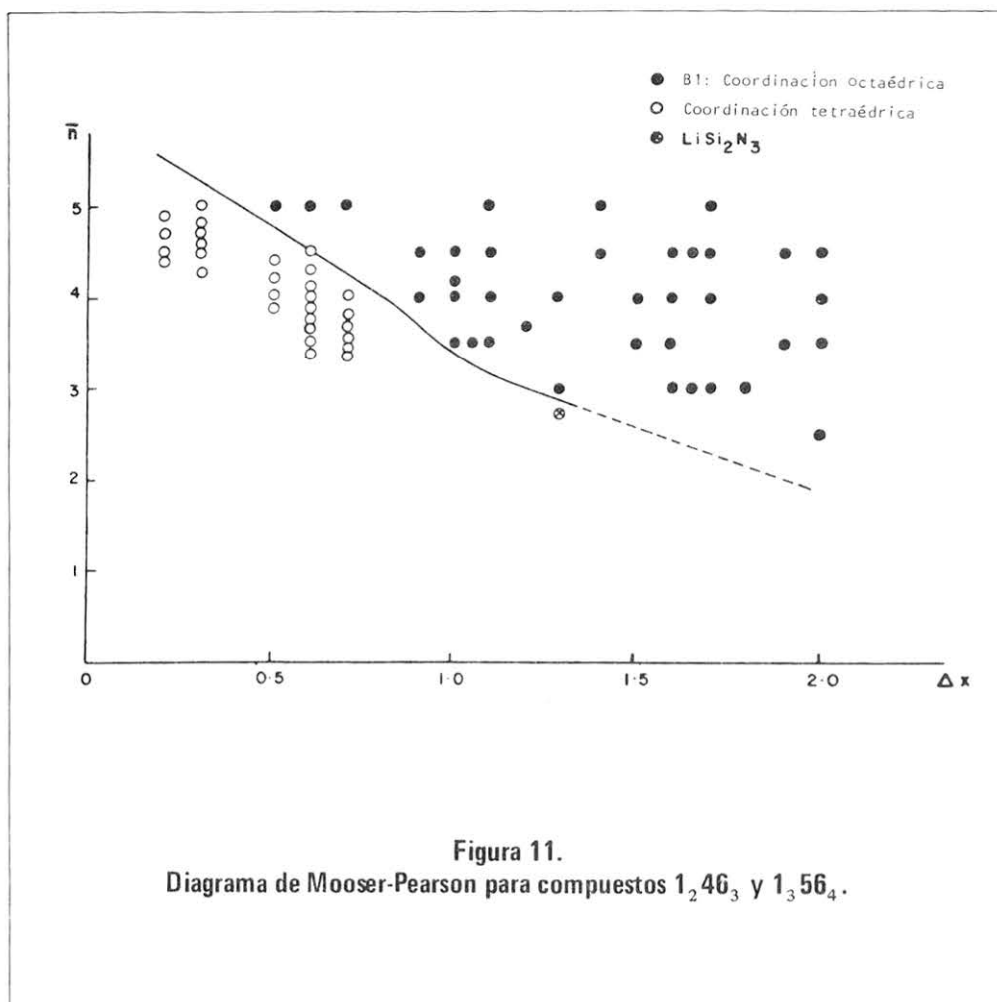
Con el propósito de predecir las características estructurales básicas de los posibles compuestos ternarios, se hizo uso de la ecuación general de las estructuras tetraédricas y de la ecuación de electrovalencia. Los resultados experimentales evidencian un estrecho acuerdo entre la ecuación de electrovalencia y las composiciones de todos los compuestos analizados, lo cual substantia la expectación de una coordinación tetraédrica de los átomos. En general, la regla de valencia se cumple para compuestos iónicos y covalentes cuyos aniones se encuentran a la derecha de la línea de Zintl en el sistema periódico.<sup>18,19,20</sup>

El conocimiento de la estructura cristalina de un compuesto es una prueba obvia de la aplicación de esa regla, a menos que el compuesto contenga un metal de transición, con la consiguiente participación de orbitales d en el enlace.\* No constituye, sin embargo, un método para predecir con certeza el arreglo estructural que debe ocurrir, por cuanto es imposible determinar si los aniones ocupan uno o más grupos de posiciones equivalentes en la estructura, y si las coordinaciones anión-anión son las mismas para aniones ubicados en sitios diferentes.

Las estructuras de compuestos ternarios de valencia normal, con  $(\text{CEV})_A = 8$ , no exhiben enlace químico entre aniones. Tal es el caso en este estudio experimental, donde las estructuras aniónicas parciales presentan apilamientos compactos cúbicos o hexagonales. El arreglo compacto de aniones contiene dos huecos tetraédricamente coordinados, por anión, donde se ubican los cationes. De este modo, las valencias catiónicas igualan exactamente a las valencias aniónicas.

La ocurrencia de compuestos de valencia depende también, empíricamente, de dos parámetros atómicos que son el número cuántico principal promedio de la capa de valencia de los átomos componentes,  $\bar{n}$ , y la diferencia de electronegatividades entre aniones y cationes,  $\Delta X$ . En la figura 11 se muestra un diagrama de  $\bar{n}$  versus  $\Delta X$  para compuestos del tipo  $1_246_3$  y  $1_356_4$ . El gráfico incluye todas las posibles combinaciones que teóricamente pue-

\* Especial consideración se debe tener con el Cu, el cual en los casos estudiados participa sólo con una hibridación  $sp^3$ .



**Figura 11.**  
Diagrama de Mooser-Pearson para compuestos  $1_2 46_3$  y  $1_3 56_4$ .

den formar estructuras tetraédricas. Para efectos de comparación, también se graficaron puntos correspondientes a estructuras con coordinación octaédrica (estado híbrido  $sp^3 d^2$ ). Es posible comprobar que todos los compuestos con estructuras tetraédricas se agrupan en un área bien definida del diagrama, separada de los compuestos con estructuras de mayor coordinación. La curva trazada en la figura marca el límite entre ambas regiones, de tal modo que su forma indica que los valores de  $\Delta X$  para los cuales la estructura tipo B1 es energéticamente favorable, dependen del grado de metalización del compuesto, medido de acuerdo al parámetro  $\bar{n}$ .

Ha sido de especial interés en este trabajo la ocurrencia de ordenamiento atómico, fenómeno que puede afectar marcadamente las propiedades electrónicas de los materiales ternarios. Los resultados experimentales revelaron la presencia de ordenamiento en todos los compuestos investigados. Como consecuencia, se originan superestructuras debido a una distribución ordenada de dos clases de cationes en los sitios cristalográficos correspondientes al Zn en las estructuras de la blenda y de la wurtzita.

Aunque el fenómeno de orden-desorden en cristales semi-conductores se ha estudiado con cierta atención, el problema permanece prácticamente sin solución. La teoría de orden que se ha desarrollado principalmente para metales y aleaciones, ignora la individualidad química de los átomos. En compuestos covalentes, donde el carácter químico de los componentes es muy diferente, es necesario tomar en consideración la influencia de enlace en el fenómeno de orden. Una correlación cuantitativa de esta influencia requiere un análisis

experimental completo y riguroso de todas las posibles combinaciones ternarias. Se puede concluir, sin embargo, que el ordenamiento intercatiónico en estructuras adamantinas depende fuertemente de la naturaleza química de los componentes.

Se considerará, finalmente, como parámetro de importancia, el factor de ocupación espacial,  $\phi$ , definido como la razón entre el volumen de átomos en la celda unitaria y el volumen de la misma. La aplicación de diagramas de ocupación espacial al grupo de los compuestos tetraédricos, se centra en el hecho de que todas las estructuras homotéticas, esto es, aquellas con entornos atómicos similares, originan una forma característica de la curva de representación del parámetro  $\phi$ .

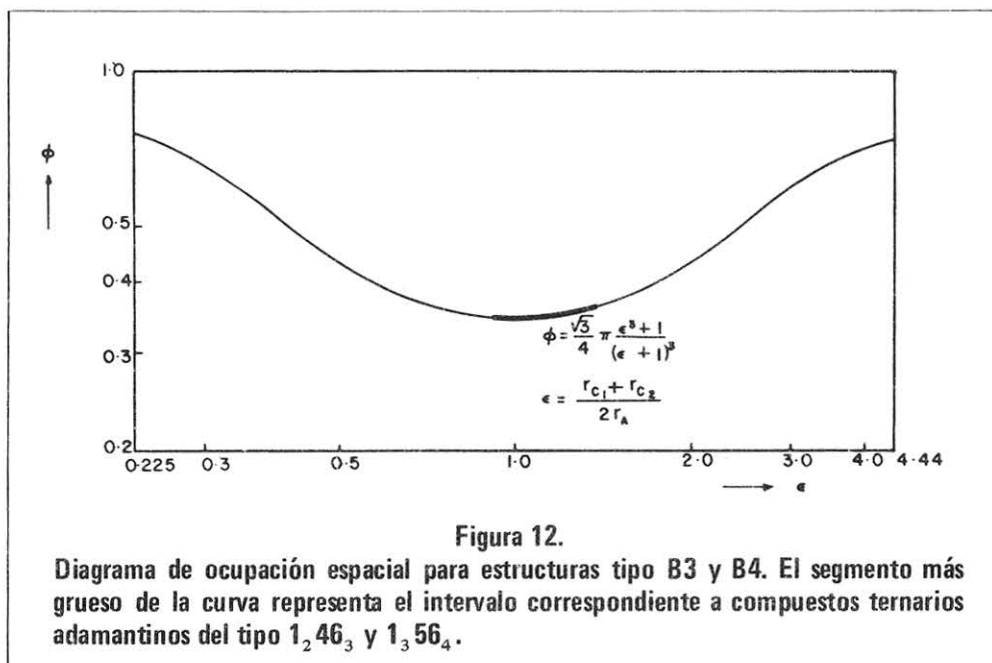
Para estructuras tipo blenda o wurtzita, la expresión del factor de ocupación espacial está definida por:<sup>4</sup>

$$\phi = \frac{\sqrt{3}}{4} \pi \frac{\epsilon^3 + 1}{(\epsilon + 1)^3}$$

donde

$$\epsilon = \frac{r_{Zn}}{r_S}$$

La curva generada por esta ecuación se muestra en la figura 12. Para el caso en que sólo aniones y cationes se encuentran en contacto, la curva se define en el intervalo  $0,225 \leq \epsilon \leq 4,44$ . Aplicando los valores de los radios covalentes contenidos en la Tabla 1, y promediando los radios de los cationes, todos los compuestos ternarios adamantinos teóricamente posibles, con composiciones  $1_2 46_3$ , varían de  $\epsilon = 0,95$  para el  $Cu_2SiTe_3$  a  $\epsilon = 1,40$  para el  $Ag_2SnS_3$ , y aquellos con composiciones  $1_3 56_4$  caen en la zona definida por  $\epsilon = 0,92$  para el  $Cu_3PTe_4$ , hasta  $\epsilon = 1,39$  para el  $Ag_3SbS_4$ . Se supone que no hay interacción entre cationes ni entre aniones. Dado que las estructuras tetraédricas exhiben un gran rango de  $\epsilon$  para el cual sólo átomos de diferentes clases están en contacto, se deben buscar causas no geométricas para explicar la imposibilidad de formación de algunos compuestos de los grupos estudiados.





## 6. CONCLUSIONES

Las estructuras cristalinas de los compuestos ternarios estudiados en la presente investigación, revelaron características no determinadas anteriormente. El ordenamiento de los cationes en todos los compuestos analizados resultó en superestructuras relacionadas con las estructuras de la blenda o de la wurtzita. Aunque el fenómeno de orden parece depender fundamentalmente de la naturaleza química de los átomos ubicados en los sitios catiónicos, una caracterización cuantitativa requiere el conocimiento exacto de todas las estructuras de los compuestos en consideración.

Se ha demostrado que la ecuación de las estructuras tetraédricas, junto con la ecuación de electrovalencia, se pueden aplicar para determinar todas las posibles composiciones de compuestos ternarios con coordinación tetraédrica. La regla empírica basada en los diagramas  $\bar{n}$  versus  $\Delta X$ , indica, por otro lado, la posibilidad de existencia de muchos compuestos que no fueron sintetizados con éxito durante el curso del trabajo experimental. De este modo, la dificultad para preparar un determinado compuesto ternario mediante los métodos experimentales descritos, no excluye la posibilidad de que el ternario se pueda obtener. Un conocimiento adecuado de los diagramas de fases definidos por los elementos componentes es, sin lugar a dudas, de gran utilidad para seleccionar los parámetros termodinámicos apropiados para la preparación de esos compuestos. En la eventualidad de que dicha información no sea aún disponible, se deberá realizar un mayor esfuerzo experimental y empírico para sintetizar los materiales deseados.

Las dos reglas electrónicas y la relación empírica describen en forma muy adecuada los datos disponibles. Sin embargo, los detalles cristalocímicos de las estructuras adamantinas ternarias no son aún derivables de consideraciones teóricas. La solución de este problema exigirá la realización de más investigación teórica y experimental, lo que se traducirá en un mejor entendimiento de las propiedades de ese interesante grupo de compuestos.

## BIBLIOGRAFIA

1. NOWOTNY, H., "Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements", P. Beck, New York: Interscience, Wiley (1963).
2. NEVITT, M.V., "Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements", P. Beck, New York: Interscience, Wiley (1963).
3. SCHUBERT, K., "Kristallstrukturen Zweikomponentiger Phasen", Berlin: Springer (1964).
4. PARTHE, E., "Cristalochimie des Structures Tetraédriques", Paris: Gordon and Breach (1972).
5. PAULING, L., "The Nature of the Chemical Bond", Ithaca, New York: Cornell University Press (1960).
6. PARTHE, E., YVON, K. and DEITCH, R.H., Acta Cryst. B25, p. 1164 (1969).
7. MOOSER, E. and PEARSON, W.B., J. Electron. 1, p. 629 (1956).
8. PEARSON, W.B., J. Phys. Chem. Solids, 23, p. 103 (1962).
9. PARTHE, E., "Developments in the Structural Chemistry of Alloy Phases". New York: Gordon and Breach (1967).
10. PARTHE, E. und GARIN, J., J. Mh. Chem. 102, p. 1197 (1971).
11. GARIN, J. and PARTHE, E., Acta Cryst. B28, p. 3672 (1972).
12. GARIN, J. y PARTHE, E., Contribuciones Científicas y Tecnológicas, 13, p. 25 (1974).
13. GARIN, J., Contribuciones Científicas y Tecnológicas, 23, p. 21 (1977).
14. GAINES, R.V., Amer. Min. 42, p. 766 (1957).
15. BERGER, L.J. and PROCHUKHAN, V.D., "Ternary Diamond-Like Semiconductors". New York: Consultants Bureau (1969).
16. HINDIA, T.A. and VALOV, YU. A., Phys. Stat. Sol. (a), 30, p-K41 (1975).
17. GARIN, J. y LEVY, H., "IV Interamerican Conference on Materials Technology". Caracas, Venezuela, p. 215 (1975).
18. PARTHE, E., Allgem. Prakt. Chemie, 22, p. 12 (1971).
19. KJEKSHUS, A. and RAKKE, T., Struct. Bonding (Berlín), 19, p. 45 (1974).
20. PARTHE, E., Acta Cryst. B36, p. 1 (1980).